

Mfr. of metal oxide varistor of increased energy capability - comprises applying metal salt soln. to pores in body before sintering, avoids electrode edge current displacement

Patent Assignee: ASEA BROWN BOVERI A (ALLM ); ABB ATOM AB (ALLM )

Inventor: BOIJE T; MERKELBACH P; OSTERLUND R

Number of Countries: 017 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9200593	A	19920109			199205	B
SE 9002277	A	19911229			199208	
SE 466826	B	19920406	SE 902277	A	19900628	199217
AU 9182099	A	19920227			199218	

Priority Applications (No Type Date): SE 902277 A 19900628

Cited Patents: DE 2365232; EP 74177; US 4700169

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9200593 A

Designated States (National): AU CA JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

Abstract (Basic): WO 9200593 A

A method of mfg. a metal oxide varistor of improved energy capability, which avoids electrode edge current displacement, with electrodes contacting the metal-coated end surfaces of the varistor, and with the envelope surfaces supplied with high-resistance material to form an enhanced resistance zone near this surface, comprises forming a metal oxide powder into a cylindrical body and heating at 400-600 deg.C. This gives a porosity of 30-50% with open pores near the envelope surface which are penetrated to 2-6 mm depth by a metal salt soln. applied by spraying, dipping painting etc.. The body is finally sintered at 1100-1300 deg.C.

USE/ADVANTAGE - A method of mfg. a metal oxide varistor (claimed) is provided which gives a varistor of high energy capability by avoiding electrode edge current displacement under high impulse currents. The varistor is useful as a surge diverter and energy absorption capacity is increased by 70-80% relative to blocks without salt addn..(7pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: MANUFACTURE; METAL; OXIDE; VARISTOR; INCREASE; ENERGY; CAPABLE ; COMPRISE; APPLY; METAL; SALT; SOLUTION; PORE; BODY; SINTER; AVOID; ELECTRODE; EDGE; CURRENT; DISPLACEMENT

Derwent Class: L03; V01

International Patent Class (Additional): H01C-007/10

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-B01A1

Manual Codes (EPI/S-X): V01-A04K2

(51) Internationell klass<sup>5</sup>

H01C 7/10



## PATENTVERKET

- (44) Ansökan utlagd och utläggningsskriften publicerad
- (41) Ansökan allmänt tillgänglig
- (22) Patentansökan inkom
- (24) Löpdag
- (62) Stamansökans nummer
- (86) Internationell ingivningsdag
- (86) Ingivningsdag för ansökan om europeiskt patent
- (30) Prioritetsuppgifter

92-04-06 ✓

91-12-29

90-06-28

90-06-28

(21) Patentansökningsnummer 9002277-3

Ansökan inkommen som:

- svensk patentansökan
- fullföldt internationell patentansökan med nummer
- omvandlad europeisk patentansökan med nummer

- (71) SÖKANDE Asea Brown Boveri AB 721 83 Västerås SE  
 (72) UPPFINNARE T Boije , Ludvika, P Merkelbach , Ludvika, R Österlund , Ludvika  
 (74) OMBUD Lundblad Vannesjö K  
 (54) BENÄMNING Sätt att framställa en metalloxidvaristor med förbättrad energihållfasthet  
 (56) ANFÖRDA PUBLIKATIONER: EP A3 74 177 (H01C 7/10), US A 4 700 169 (338/21)  
 (57) SAMMANDRAG:

Sätt att framställa en metalloxid varistor med förbättrad energihållfasthet. Elektroder anordnas anliggande mot varistorns ändytor, vilka belägges med metall. Mantelytorna tillföres ett högresistivt material så att en zon med förhöjd resistivitet bildas i anslutning till mantelytan. Enligt uppfinningen formas ett metalloxidpulver till en cylindrisk kropp och värmebehandlas vid 400-600 °C för att erhålla en porositet av 30-50 %. Varvid porerna i anslutning till mantelytorna är öppna. Mantelytorna tillföres en metallsaltlösning genom sprutning, doppning målning eller annan likvärdig metod. Metallsaltlösningen tränger in i porerna till ett djup av 2-6 mm varefter varistorkroppen med tillfört metallsalt färdigsintras vid 1100-1300°C.

(Högström väldighet  
high impulse current)

#### TEKNISKT OMRÅDE

~~energy capability energy absorption~~  
Uppfinningen avser ett sätt att framställa en metalloxid varistor vars energihållfasthet förbättrats genom att den anordnats så att den strömförträngning som vanligen uppkommer, speciellt i samband med höga impulsströmmar, i anslutning till elektrodernas kanter undviktes. Mer specifikt avser uppfinningen ett sätt att åstadkomma en högresistiv zon i anslutning till en metalloxid varistors mantelyta och därigenom förhindra de skadliga verkningar som normalt uppkommer i samband med ovan nämnda strömförträngning.

#### TEKNIKENS STÅNDPUNKT

Varistorer innefattande en kropp av metalloxidpulver, företrädesvis av zinkoxid, med eller utan stabilisering tillsatser och med elektroder anslutna på ändytorna används på grund av sin olinjära, spänningsberoende, resistivitet i strömbegränsande applikationer såsom exempelvis avledare. Det är känt att, vid höga impulsströmmar, en förhöjd strömtäthet erhålls i anslutning till elektrodernas kanter. För att undvika denna strömförträngning, som kan leda till lokal överhettning av varistorn i anslutning till elektrodens kant och därmed till haveri, är det känt att förse metalloxid varistorn med en högresistiv ytzon som innefattar området i anslutning till elektrodernas kant. Härmmed undviktes strömförträngningen och strömmen fördelas väsentligen jämt över kontaktytan elektrod/varistor.

Vanligen, se exempelvis den tyska utläggningsskriften DE-OS 2 365 232, åstadkommes den högresistiva ytzonen genom att ett pastaskikt i lämpligt material, exempelvis  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  eller blandningar därav, pälägges

en metalloxid varistor, företrädesvis zinkoxid varistor. Därefter sintras varistorn med pålagt skikt varvid ett hög-resistivt skikt med en tjocklek av några tiotal  $\mu\text{m}$  erhålls. Det högresistiva skiktet åstadkommes dels genom indiffusion från det pålagda skiktet in i metalloxid varistorn och dels genom att det pålagda skiktet sintrar fast vid metalloxid varistorn.

I vissa fall önskar man dock åstadkomma en betydligt tjockare zon, 3-4 mm, än vad som kan åstadkommas genom påläggning av pastaskikt och indiffusion.

#### UPPFINNINGEN

Enligt uppfinitionen framställs en metalloxid varistor med en högresistiv ytzon av 2-6 mm och därmed förbättrad energihållfasthet genom att en metallsaltlösning tillföres mantelytan och bringas att tränga in i metalloxid varistorn så att en zon med förhöjd resistivitet bildas i anslutning till metalloxid varistorns mantelyta vid färdigsintringen. En metalloxid varistor formas av metalloxidpulver som försintras vid en låg temperatur, 400-600°C. Formning och försintring utföres så att en hög porositet bildas. Porerna är öppna så att den metallsaltlösning som tillföres mantelytan, med hjälp av kapillärkrafterna, kan tränga in till önskat djup, 2-6 mm, i metalloxid varistorn.

Metallsaltlösningen kan påföras den försintrade, porösa metalloxid varistorn genom, doppning, sprutning, rollning eller på annat lämpligt sätt. Inträngningsdjupet och därmed mängden upptaget metallsalt och zonens tjocklek styrs av varistorns porositet. Porositeten kan varieras genom formningen av varistorn och/eller genom att variera mängden organiska tillsatser. Då formning av varistorer företrädesvis sker genom pressning varieras porositeten genom att anpassa presstrycket och mängden tillsatt presshjälpmaterial.

Resistiviteten i ytskiktet kan styras genom val av i-metall-saltet ingående metall liksom genom koncentrationen hos metallsaltlösningen. Företrädesvis användes saltlösningar där saltet vid sintringen sönderdelas till en metalloxid och en flyktig förening som avgår vid sinringstemperaturen, exempelvis lösningar av nitrat, sulfat eller karbonat. Saltlösningen prepareras lämpligen till en koncentration av 10-80%, uttryckt som viktsprocent, företrädesvis 20-60%.

#### EXEMPEL

##### Exempel 1:

Ett metalloxidpulver, huvudsakligen bestående av zinkoxid med sedvanliga stabiliseringar tillsatser och presshjälpmedel, framställt på känt sätt, exempelvis enligt beskrivning i europeiska patentansökan EP 0029749, pressades och försinrades vid 500°C till en cylindrisk varistorkropp med en porositet av 30-50 %. Den försintrade porösa kroppens matelyta påfördes en 25%-ig kromnitratlösning genom sprutning varefter varistorkroppen färdigsintades vid 1100-1300°C under 2-10 h. Efter sintringen metalliseras de båda ändytorna på känt sätt och elektroderna anbringas.

Förmågan att motstå upprepade energisstötar med en varaktighet av 2 ms och en amplitud av 550 till 1200 A förbättrades väsentligt jämfört med motsvarande varistorkroppar vilka ej påförts kromnitratlösning.

Energiupptagningsförmågan för block tillverkade enligt uppfinningen förbättrades med 70-80 % relativt block som ej påförts kromnitratlösning. Samtidigt var spridningen i försöksresultat betydligt mindre för block som tillverkats enligt uppfinningen.

##### Exempel 2:

Försintrade varistorkroppar framställdes på samma sätt som i exempel 1 och påfördes en 50%-ig magnesiumnitratlösning in-

nan varistorn färdigsintrades på samma sätt som i exempel 1. Även här noterades en väsentlig förbättring av förmågan att motstå upprepade energistötar. Energiupptagningsförmågan för block tillverkade enligt uppfinnningen förbättrades med 20-30 % relativt block vilka ej påförts kromnitratlösning. Samtidigt var spridningen i försöksresultat betydligt mindre för block som tillverkats enligt uppfinnningen.

## PATENTKRAV

1. Sätt att framställa en metalloxid varistor med förbättrad energihållfasthet, varvid elektroder anordnas anliggande mot metalloxid varistorns ändytor, att varistorns ändytor beläges med metall, att mantelytorna tillföres ett högresistivt material så att en zon med förhöjd resistivitet bildas i anslutning till mantelytan, kännetecknat av, att ett metalloxidpulver formas till en cylindrisk kropp och värmebehandlas vid 400-600 °C för att erhålla en porositet av 30-50 % och att porerna i anslutning till mantelytorna är öppna, att mantelytorna tillföres en metallsaltlösning genom sprutning, doppning målning eller annan likvärdig metod och att därvid metallsaltlösningen tränger in i porerna till ett djup av 2-6 mm och att varistorkroppen med tillfört metallsalt färdigsintras vid 1100-1300°C.
2. Sätt enligt patentkrav 1, kännetecknat av, att en metallsaltlösning med en koncentration av 10-80 %, uttryckt som viktsprocent, tillföres mantelytan.
3. Sätt enligt patentkrav 1 eller patentkrav 2, kännetecknat av, att metallsaltlösningen vid färdigsättningen sönderdelas till en metalloxid och en flyktig förening som avgår som gas.